

## Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch dieses Verfahren erhältlichen Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Mischungen sowie deren Verwendung in der Hydrocyanierung von Alkenen bzw. Iso-

10

Für Hydrocyanierungen von Alkenen sind Nickelkomplexe von Phosphorliganden geeignete Katalysatoren. So sind beispielsweise Nickelkomplexe mit einzähnigen Phosphiten bekannt, welche die Hydrocyanierung von Butadien zur Herstellung einer Mischung aus isomeren Pentennitrilen katalysieren. Diese Katalysatoren eignen sich auch in einer sich anschließenden Isomerisierung des verzweigten 2-Methyl-3-butennitrils zu linearem 3-Pentennitril und der Hydrocyanierung des 3-Pentennitrils zu Adiponitril, einem wichtigen Zwischenstoff in der Herstellung von Nylon.

15

US 3,903,120 beschreibt die Herstellung von nullwertigen Nickelkomplexen mit einzähnigen Phosphitliganden ausgehend von Nickelpulver. Die phosphorhaltigen Liganden haben dabei die allgemeine Formel  $PZ_3$ , worin Z einer Alkyl-, Alkoxy- oder Aryloxygruppe entspricht. Bei diesem Verfahren wird feinverteiltes elementares Nickel verwendet. Darüber hinaus wird die Umsetzung bevorzugt in der Gegenwart eines nitrilhaltigen Lösemittels und in Gegenwart eines Überschusses an Ligand durchgeführt.

20

25

US 3,846,461 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nullwertigen Nickelkomplexen mit Triorganophosphit-Liganden durch Reaktion von Triorganophosphit-Verbindungen mit Nickelchlorid in der Gegenwart eines feinverteilten Reduktionsmetalls, das elektropositiver als Nickel ist. Die Umsetzung gemäß US 3,846,461 findet in Gegenwart eines Promotors statt, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $NH_3$ ,  $NH_4X$ ,  $Zn(NH_3)_2X_2$  und Mischungen von  $NH_4X$  und  $ZnX_2$ , worin X einem Halogenid entspricht.

30

Neue Entwicklungen haben gezeigt, dass es vorteilhaft ist, bei der Hydrocyanierung von Alkenen Nickelkomplexe mit Chelatliganden (mehrzähnige Liganden) einzusetzen, da mit diesen bei erhöhter Standzeit sowohl höhere Aktivitäten als auch höhere Selektivitäten erzielt werden können. Die oben beschriebenen Verfahren des Standes der Technik eignen sich nicht zur Herstellung von Nickelkomplexen mit Chelatliganden. Aus dem Stand der Technik sind allerdings auch Verfahren bekannt, welche die Herstellung von Nickelkomplexen mit Chelatliganden ermöglichen.

35

40

US 5,523,453 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nickelhaltigen Hydrocyanierungskatalysatoren, die zweizählige Phosphor-Liganden enthalten. Die Herstellung dieser Komplexe erfolgt ausgehend von löslichen Nickel(0)-Komplexen durch Umkomplexierung mit Chelatliganden. Als Ausgangsverbindungen werden Ni(COD)<sub>2</sub> oder  
5 (oTTP)<sub>2</sub>Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) verwendet (COD = 1,5-Cyclooctadien; oTTP = P(O-ortho-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Dieses Verfahren ist aufgrund der aufwändigen Herstellung der Nickel-Ausgangsverbindungen kostenintensiv.

Alternativ besteht die Möglichkeit, Nickel(0)-Komplexe ausgehend von zweiwertigen  
10 Nickelverbindungen und Chelatliganden durch Reduktion herzustellen. Bei dieser Methode muss im Allgemeinen bei hohen Temperaturen gearbeitet werden, so dass sich thermisch labile Liganden im Komplex gegebenenfalls zersetzen.

US 2003/0100442 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Nickel(0)-Chelatkomplexes, bei dem in Gegenwart eines Chelatliganden und eines nitrilhaltigen Lösemittels Nickelchlorid mit einem elektropositiveren Metall als Nickel, insbesondere Zink oder Eisen, reduziert wird. Um eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu erreichen, wird ein Überschuss an Nickelsalz verwendet, der im Anschluss an die Komplexierung wieder abgetrennt werden muss. Das Verfahren wird in der Regel mit wasserhaltigem Nickelchlorid durchgeführt, was insbesondere bei der Verwendung von hydrolyselabilen Li-  
20 ganden zu deren Zersetzung führen kann. Wenn man, insbesondere bei der Verwendung von hydrolyselabilen Liganden, mit wasserfreiem Nickelchlorid arbeitet, ist es gemäß US 2003/0100442 A1 wesentlich, dass das Nickelchlorid zunächst nach einem speziellen Verfahren getrocknet wird, bei dem sehr kleine Teilchen mit großer Oberfläche und damit hoher Reaktivität erhalten werden. Ein Nachteil des Verfahrens liegt insbesondere darin, dass dieser durch Sprühtrocknung hergestellte Feinstaub von Nickelchlorid krebserregend ist. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass im Allgemeinen bei erhöhten Reaktionstemperaturen gearbeitet wird, was insbesondere bei temperaturlabilen Liganden zur Zersetzung des Liganden oder des Komplexes führen  
25 kann. Weiterhin ist nachteilig, dass mit einem Überschuss an Reagenzien gearbeitet werden muss, um wirtschaftliche Umsätze zu erzielen. Diese Überschüsse müssen nach Beendigung der Reaktion aufwändig entfernt und gegebenenfalls rückgeführt werden.

35 GB 1 000 477 und BE 621 207 betreffen Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen durch Reduktion von Nickel(II)-Verbindungen unter Verwendung von phosphorhaltigen Liganden.

US 4,385,007 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen, die  
40 als Katalysatoren in Kombination mit Organoboran als Promotor für die Herstellung von Dinitrilen verwendet werden. Dabei werden der Katalysator und der Promotor aus einer

katalytisch aktiven Masse gewonnen, die bereits bei der Herstellung von Adiponitril durch Hydrocyanierung von Pentennitrilen verwendet wurde.

5 US 3,859,327 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen, die als Katalysatoren in Kombination mit Zinkchlorid als Promotor für die Hydrocyanierung von Pentennitrilen verwendet werden. Dabei werden Nickelquellen verwendet, die aus Hydrocyanierungsreaktionen stammen.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen mit Phosphorliganden bereitzustellen, das die zuvor beschriebenen Nachteile des Standes der Technik im Wesentlichen vermeidet. Dabei soll insbesondere eine wasserfreie Nickelquelle verwendet werden, damit hydrolyselabile Liganden während der Komplexbildung nicht zersetzt werden. Die Reaktionsbedingungen sollen darüber hinaus vorzugsweise schonend sein, damit sich temperaturlabile Liganden und die entstehenden Komplexe nicht zersetzen. Darüber hinaus sollte das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise ermöglichen, dass kein oder nur ein geringer Überschuss der Reagenzien eingesetzt wird, damit eine Abtrennung dieser Stoffe – nach der Herstellung des Komplexes – möglichst nicht nötig ist. Auch soll sich das Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen mit Chelatliganden  
20 eignen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen, enthaltend mindestens ein Nickel(0)-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden.  
25

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Nickel(II)-Quelle, die Nickelbromid, Nickeliodid oder Mischungen davon enthält, in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert wird.

30 Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass die Nickelhalogenide Nickelbromid und Nickeliodid - im Gegensatz zu Nickelchlorid - ohne die in US 2003/0100442 A1 beschriebene Sprühtrocknung in Komplexbildungsreaktionen zur Herstellung von Nickel(0)-Komplexen verwendet werden können. Dabei ist ein aufwändiges Trocknungsverfahren, so wie für Nickelchlorid notwendig, überflüssig, da die Reaktivität der  
35 erfindungsgemäß verwendeten Nickelquellen unabhängig von der Kristallgröße erreicht wird.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren somit ohne vorherige besondere Trocknung, insbesondere ohne  
40 vorherige Sprühtrocknung der Nickel(II)-Quelle, durchgeführt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können Nickelbromid und Nickeliodid jeweils als Anhydrat oder Hydrat verwendet werden. Unter einem Hydrat von Nickelbromid bzw. -iodid wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Di- oder Hexahydrat oder eine wässrige Lösung verstanden. Bevorzugt ist die Verwendung von Anhydraten von Nickelbromid bzw. -iodid, um eine Hydrolyse des Liganden im Wesentlichen zu vermeiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Das Lösemittel ist dabei insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Mischungen der zuvor genannten Lösemittel. Bezüglich der organischen Nitrile werden vorzugsweise Acetonitril, Propionitril, n-Butyronitril, n-Valeronitril, Cyanocyclopropan, Acrylnitril, Crotonitril, Allylcyanid, cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, Ethylsuccinnitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen davon verwendet. Bezüglich der aromatischen Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol oder Mischungen davon verwendet werden. Aliphatische Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise aus der Gruppe der linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Cycloaliphaten, wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan, oder Mischungen davon gewählt werden. Besonders bevorzugt werden cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, Adipodinitril, Methylglutarnitril oder Mischungen daraus als Lösemittel verwendet.

Vorzugsweise wird ein inertes Lösemittel verwendet.

Die Konzentration des Lösemittels beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Massen-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Massen-%, insbesondere 30 bis 60 Massen-%, jeweils bezogen auf die fertige Reaktionsmischung.

Liganden

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden phosphorhaltige Liganden eingesetzt, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus mono- oder bidentaten Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.

Diese phosphorhaltigen Liganden weisen vorzugsweise die Formel I auf:





Unter Verbindung I wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

5 Erfindungsgemäß sind  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung. Falls alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung I ein Phosphin der Formel  $P(R^1R^2R^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

10 Falls zwei der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphinit der Formel  $P(OR^1)(R^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  weiter unten genannten Bedeutungen dar.

15 Falls eine der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphonit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$  oder  $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Sauerstoff stehen, so dass Verbindung I vorteilhaft ein Phosphit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  weiter unten genannten Bedeutungen darstellt.

25 Erfindungsgemäß stehen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste. Als  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht. Die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  nicht miteinander direkt verbunden.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Phenyl-Gruppen sein.

40 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  o-Tolyl-Gruppen sein.

Als besonders bevorzugte Verbindungen I können solche der Formel I a

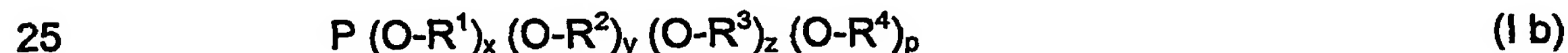


eingesetzt werden, wobei w, x, y und z eine natürliche Zahl bedeuten, und folgende  
5 Bedingungen gelten:  $w + x + y + z = 3$  und  $w, z \leq 2$ .

Solche Verbindungen I a sind z.B. (p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)<sub>2</sub>P, (p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(Phenyl-O-)P, (p-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O-)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(m-Tolyl-O-)P, oder Gemische solcher Verbindungen.

15 Gemische enthaltend (m-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O-)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>P und (p-Tolyl-O-)<sub>3</sub>P kann man beispielsweise durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten.

20 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform kommen als phosphorhaltige Liganden die in der DE-A 199 53 058 näher beschriebenen Phosphite der Formel I b in Betracht:



mit

30 **R<sup>1</sup>:** aromatischer Rest mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System,

35 **R<sup>2</sup>:** aromatischer Rest mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom

40

mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

5  $R^3$ : aromatischer Rest mit einem  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

10  $R^4$ : aromatischer Rest, der in o-, m- und p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, andere als die für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  definierten Substituenten trägt, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

15

x: 1 oder 2,

y, z, p: unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, dass  $x+y+z+p = 3$ .

20 Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen. Als Rest  $R^1$  kommen vorteilhaft o-Tolyl-, o-Ethyl-phenyl-, o-n-Propyl-phenyl-, o-Isopropyl-phenyl-, o-n-Butyl-phenyl-, o-sek-Butyl-phenyl-, o-tert-Butyl-phenyl-, (o-Phenyl)-Phenyl- oder 1-Naphthyl- Gruppen in Betracht.

25 Als Rest  $R^2$  sind m-Tolyl-, m-Ethyl-phenyl-, m-n-Propyl-phenyl-, m-Isopropyl-phenyl-, m-n-Butyl-phenyl-, m-sek-Butyl-phenyl-, m-tert-Butyl-phenyl-, (m-Phenyl)-Phenyl- oder 2-Naphthyl- Gruppen bevorzugt.

30 Als Rest  $R^3$  kommen vorteilhaft p-Tolyl-, p-Ethyl-phenyl-, p-n-Propyl-phenyl-, p-Isopropyl-phenyl-, p-n-Butyl-phenyl-, p-sek-Butyl-phenyl-, p-tert-Butyl-phenyl- oder (p-Phenyl)-Phenyl-Gruppen in Betracht.

Rest  $R^4$  ist bevorzugt Phenyl. Vorzugsweise ist p gleich null. Für die Indizes x, y, z und p in Verbindung I b ergeben sich folgende Möglichkeiten:

35

x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen p gleich null ist sowie R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl, und R<sup>4</sup> Phenyl ist.

Besonders bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der vorstehenden Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Tolylrest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; weiterhin solche, in denen R<sup>1</sup> der 1-Naphthylrest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Tolylrest, R<sup>2</sup> der 2-Naphthylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; und schließlich solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R<sup>2</sup> der 2-Naphthylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; sowie Gemische dieser Phosphite.

Phosphite der Formel I b können erhalten werden, indem man

- a) ein Phosphortrihalogenid mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Dihalogenophosphorigsäuremonoesters,
- b) den genannten Dihalogenophosphorigsäuremonoester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Monohalogenophosphorigsäurediesters und
- c) den genannten Monohalogenophosphorigsäurediester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Phosphits der Formel I b.



Die Umsetzung kann in drei getrennten Schritten durchgeführt werden. Ebenso können zwei der drei Schritte kombiniert werden, also a) mit b) oder b) mit c). Alternativ können alle der Schritte a), b) und c) miteinander kombiniert werden.

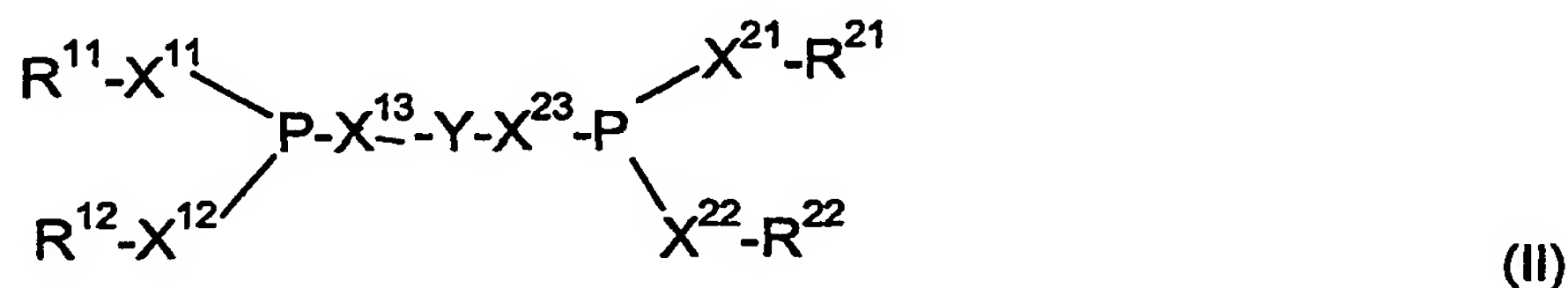
- 5 Dabei kann man geeignete Parameter und Mengen der Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $R^1OH$ ,  $R^2OH$ ,  $R^3OH$  und  $R^4OH$  oder deren Gemische durch einige einfache Vorversuche leicht ermitteln.

- 10 Als Phosphortrihalogenid kommen grundsätzlich alle Phosphortrihalogenide, vorzugsweise solche, in denen als Halogenid Cl, Br, I, insbesondere Cl, eingesetzt wird, sowie deren Gemische in Betracht. Es können auch Gemische verschiedener gleich oder unterschiedlich halogensubstituierter Phosphine als Phosphortrihalogenid eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist  $PCl_3$ . Weitere Einzelheiten zu den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Phosphite I b und zur Aufarbeitung sind der  
15 DE-A 199 53 058 zu entnehmen.

Die Phosphite I b können auch in Form eines Gemisches verschiedener Phosphite I b als Ligand verwendet werden. Ein solches Gemisch kann beispielsweise bei der Herstellung der Phosphite I b anfallen.

20

Es ist allerdings bevorzugt, dass der phosphorhaltige Ligand mehrzählig, insbesondere zweizählig ist. Daher weist der verwendete Ligand vorzugsweise die Formel II



25

auf, worin bedeuten

$X^{11}$ ,  $X^{12}$ ,  $X^{13}$ ,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  $X^{23}$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

- 30  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

$R^{21}$ ,  $R^{22}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,

35

Y Brückengruppe

Unter Verbindung II wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$ ,  $X^{13}$ ,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  $X^{23}$  Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

- 10 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$  und  $X^{12}$  Sauerstoff und  $X^{13}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  und  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$  und  $X^{22}$  Sauerstoff und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

- 20 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{11}$  und  $X^{12}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinits, sein kann.

- 30 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

- 35 Als Brückengruppe Y kommen vorzugsweise substituierte, beispielsweise mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).
- 40

Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

Die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können einzeln oder verbrückt sein. Auch die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können einzeln oder verbrückt sein. Die Reste  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135

genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, 10 XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 380 37 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 460 25 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 85 genannten Verbindungen in Betracht.

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 86 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 102 071 65 genannten Verbindungen in Betracht. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der US 30 2003/0100442 A1 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

35 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Aktenzeichen DE 103 50 999.2 vom 30.10.2003 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

40 Die beschriebenen Verbindungen I, I a, I b und II sowie deren Herstellung sind an sich bekannt. Als phosphorhaltiger Ligand können auch Mischungen, enthaltend mindestens zwei der Verbindungen I, I a, I b und II, eingesetzt werden.



In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der phosphorhaltige Ligand des Nickel(0)-Komplexes und/oder der freie phosphorhaltige Ligand ausgewählt aus Tritolylphosphit, bidentaten phosphorhaltigen Chelatliganden, sowie den Phosphiten der Formel I b

5



10 worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl,  $R^4$  Phenyl ist; x gleich 1 oder 2 ist, und y, z, p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind mit der Maßgabe, dass  $x+y+z+p = 3$  ist; und deren Mischungen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Konzentration des Liganden in dem Lösemittel vorzugsweise 1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 50 bis 80 Gew.-%.

15

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Reduktionsmittel ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen, die elektropositiver als Nickel sind, Metallalkylen, elektrischem Strom, komplexen Hydriden und Wasserstoff.

20 Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel ein Metall, das elektropositiver als Nickel ist, verwendet wird, so ist dieses Metall vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Lithium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Strontium, Titan, Vanadium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Cadmium, Aluminium, Gallium, Indium, Zinn, Blei und Thorium. Besonders bevorzugt sind hierbei Eisen und Zink. Wird Aluminium als Reduktionsmittel verwendet, so ist es von Vorteil, wenn  
25 dieses durch Reaktion mit einer katalytischen Menge Quecksilber(II)-Salz oder Metallalkyl voraktiviert wird. Bevorzugt wird für die Voraktivierung Triethylaluminium in einer Menge von vorzugsweise 0.05 bis 50 Mol-%, besonders bevorzugt 0.5 bis 10 Mol-%, verwendet. Das Reduktionsmetall ist vorzugsweise fein verteilt, wobei der Ausdruck  
30 „fein verteilt“ bedeutet, dass das Metall in einer Partikelgröße von weniger als 10 mesh, besonders bevorzugt weniger als 20 mesh, verwendet wird.

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel ein Metall verwendet wird, das elektropositiver ist als Nickel, so beträgt die Menge an Metall vorzugsweise  
35 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Reaktionsmasse

Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Reduktionsmittel Metallalkyle verwendet werden, so handelt es sich bevorzugt um Lithiumalkyle, Natriumalkyle, Magnesiumalkyle, insbesondere Grignard-Reagenzien, Zinkalkyle oder Aluminiumalkyle. Besonders bevorzugt sind Aluminiumalkyle, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium oder Mischungen hiervon, insbesondere Triethylaluminium. Die  
40



Metallalkyle können in Substanz oder gelöst in einem inerten organischen Lösesmittel, wie Hexan, Heptan oder Toluol, eingesetzt werden.

5 Wenn in dem erfindungsgemäßen Verfahren komplexe Hydride als Reduktionsmittel verwendet werden, so werden bevorzugt Metallaluminiumhydride, wie Lithiumaluminiumhydrid, oder Metallborhydride, wie Natriumborhydrid, eingesetzt.

10 Das molare Verhältnis der Redoxäquivalente zwischen der Nickel(II)-Quelle und dem Reduktionsmittel beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 100, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 50, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 5.

15 In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der zu verwendende Ligand auch in einer Ligandlösung vorliegen, die bereits als Katalysatorlösung in Hydrocyanierungsreaktionen eingesetzt wurde und an Nickel(0) abgereichert ist. Diese „Rück-Katalysatorlösung“ hat im Allgemeinen die folgende Zusammensetzung:

- 2 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% Pentennitrile,
- 0 bis 60 Gew.-%, insbesondere 0 bis 40 Gew.-% Adipodinitril,
- 20 - 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% andere Nitrile,
- 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis 90 Gew.-% phosphorhaltiger Ligand und
- 25 - 0 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0 bis 1 Gew.-% Nickel(0).

Der in der Rück-Katalysatorlösung enthaltene freie Ligand kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren somit wieder zu einem Nickel(0)-Komplex umgesetzt werden.

30 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Verhältnis der Nickel(II)-Quelle zu phosphorhaltigem Ligand 1 : 1 bis 1 : 100. Weitere bevorzugte Verhältnisse von Nickel(II)-Quelle zu phosphorhaltigem Ligand sind 1 : 1 bis 1 : 3, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 2.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorzugsweise so durchgeführt werden, dass nichtreagiertes Nickelbromid bzw. -iodid nach der Komplexsynthese abgetrennt und zur Herstellung der Komplexe recyliert werden kann. Eine Abtrennung des nichtreagierten Nickelbromids bzw. -iodids kann durch dem Fachmann an sich bekannte Verfahren erfolgen, wie Filtration, Zentrifugation, Sedimentation oder durch Hydrocyc-  
40 lone, wie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Unit Operation I, Vol. B2, VCH, Weinheim, 1988, in Kapitel 10, Seiten 10-1 bis 10-59, Kapitel 11, Seiten 11-1 bis 11-27 und Kapitel 12, Seiten 12-1 bis 12-61, beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei beliebigem Druck durchgeführt werden. Aus praktischen Gründen sind Drücke zwischen 0.1 bara und 5 bara, vorzugsweise 0.5 bara und 1.5 bara, bevorzugt.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Inertgas, beispielsweise Argon oder Stickstoff, durchgeführt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Batchfahrweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Verfahrensschritte:

15

(1) Herstellung einer Lösung oder Suspension der Nickel(II)-Quelle, die Nickelbromid, Nickeliodid und einer Mischung davon enthält, in einem Lösemittel unter einem Inertgas,

20

(2) Rühren der aus Verfahrensschritt (1) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Vorkomplexierungstemperatur von 20 bis 120 °C und einem Vorkomplexierungszeitraum von 1 Minute bis 24 Stunden,

25

(3) Zugabe mindestens eines Reduktionsmittels zu der aus Verfahrensschritt (2) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Zugabetemperatur von 20 bis 120°C,

30

(4) Rühren der aus Verfahrensschritt (3) stammenden Suspension oder Lösung für einen Umsetzungszeitraum von 30 Minuten bis 24 Stunden bei einer Umsetzungstemperatur von 20 bis 120 °C.

35

Die Vorkomplexierungstemperaturen, Zugabetemperaturen und Umsetzungstemperaturen können, jeweils unabhängig voneinander, 20 °C bis 120 °C betragen. Besonders bevorzugt sind bei der Vorkomplexierung, Zugabe und Umsetzung Temperaturen von 30 °C bis 80 °C.

40

Die Vorkomplexierungszeiträume, Zugabezeiträume und Umsetzungszeiträume können, jeweils unabhängig voneinander, 1 Minute bis 24 Stunden betragen. Der Vorkomplexierungszeitraum beträgt insbesondere 1 Minute bis 3 Stunden. Der Zugabezeitraum beträgt vorzugsweise 1 Minute bis 30 Minuten. Der Umsetzungszeitraum beträgt vorzugsweise 20 Minuten bis 5 Stunden.

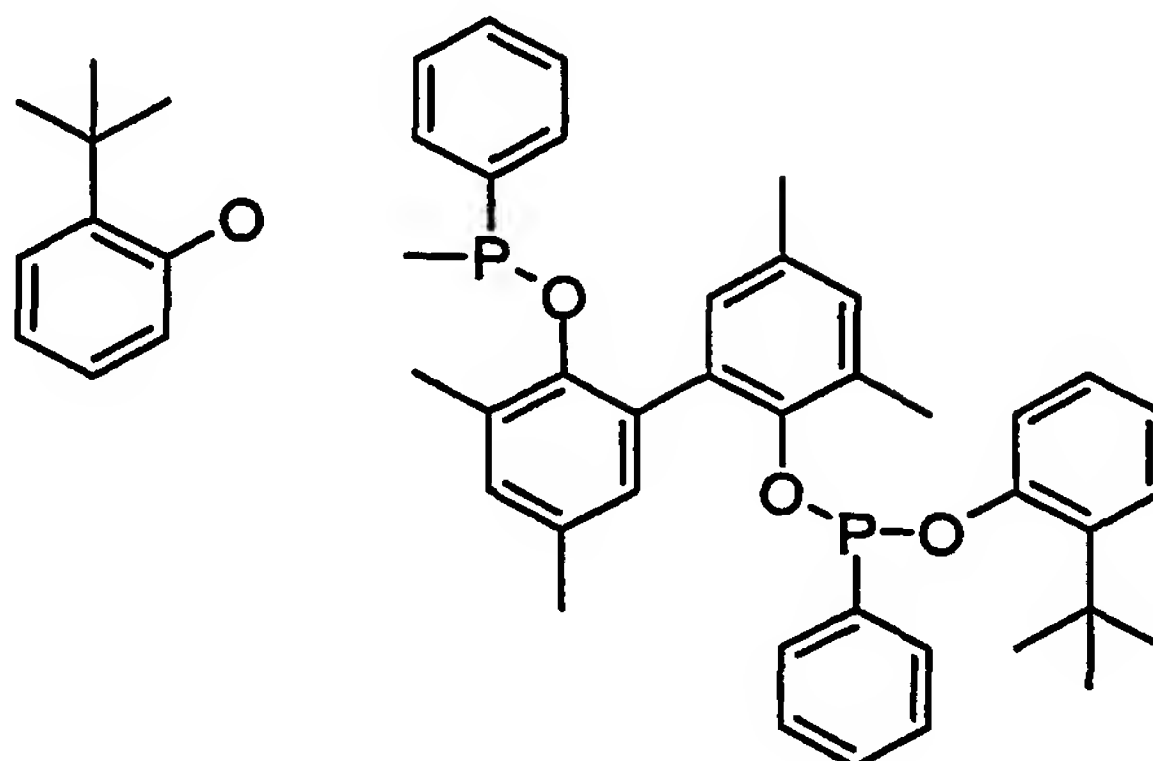
Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil einer hohen Reaktivität des Nickelbromids bzw. -iodids auf. Ein aufwändiges Trocknungsverfahren, so wie für Nickelchlorid gemäß US 2003/0100442 A1 notwendig, ist redundant, da die Reaktivität der erfindungsgemäß verwendeten Nickelquellen unabhängig von der Kristallgröße erreicht wird. Somit ist eine Umsetzung bereits bei niedrigen Temperaturen möglich. Außerdem ist die Verwendung eines Überschusses an Nickelsalz, so wie aus dem Stand der Technik bekannt, nicht notwendig. Darüber hinaus kann ein Vollumsatz bezüglich des Nickel(II)-bromids bzw. -iodids und des Reduktionsmittels erzielt werden, was deren anschließende Abtrennung überflüssig macht. Aufgrund der hohen Reaktivität können Verhältnisse von Nickel : Ligand von bis zu 1 : 1 erhalten werden.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Lösungen sowie deren Verwendung in der Hydrocyanierung von Alkenen, insbesondere in der Hydrocyanierung von Butadien zur Herstellung einer Mischung von Pentennitrilen, der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butenitril zu 3-Pentennitril, sowie der in der Synthese von Adiponitril sich anschließenden erneuten Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adiponitril.

Die vorliegenden Erfindungen werden anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

## Ausführungsbeispiele

Bei den Beispielen zur Komplexsynthese wurde als Chelatligand-Lösung eine Lösung des Chelatphosphonits 1



1

5

in 3-Pentennitril (65 Gew.-% Chelat, 35 Gew.-% 3-Pentennitril) eingesetzt.

Zur Bestimmung des Umsatzes wurden die hergestellten Komplexlösungen auf ihren  
 10 Gehalt an aktivem, komplexierten Ni(0) untersucht. Hierzu wurden die Lösungen mit  
 Tri(m/p-tolyl)phosphit (typischerweise 1 g Phosphit pro 1 g Lösung) versetzt und ca.  
 30 Min bei 80 °C gehalten, um eine vollständige Umkomplexierung zu erzielen. An-  
 schließend wurde für die elektrochemische Oxidation in einer cyclovoltammetrischen  
 15 Messapparatur die Strom-Spannungs-Kurve in ruhender Lösung gegen eine Referenz-  
 elektrode gemessen, der der Konzentration proportionale Peakstrom ermittelt und über  
 eine Kalibrierung mit Lösungen bekannter Ni(0)-Konzentration der Ni(0)-Gehalt der  
 Testlösung - korrigiert um die nachträgliche Verdünnung mit Tri(m/p-tolyl)phosphit -  
 bestimmt. Die in den Beispielen genannten Ni(0)-Werte geben den nach dieser Metho-  
 20 de bestimmten Gehalt an Ni(0) in Gew.-% bezogen auf die gesamte Reaktionslösung  
 an.

In den Beispielen 1 - 6 wurde als Nickelquelle NiBr<sub>2</sub> und als Reduktionsmittel Zinkpul-  
 ver eingesetzt:

## 25 Beispiel 1:

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 18.6 g (85 mmol) NiBr<sub>2</sub> in 13 g  
 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 10  
 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 50 °C wurden 8 g Zn-Pulver (122 mmol,  
 14 Äq.) zugegeben und 3 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 %  
 30 (33 % Umsatz) gemessen.

**Beispiel 2:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 40 °C gesenkt. Nach 5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 2.0 % (56 % Umsatz) gemessen.

5

**Beispiel 3:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 30 °C gesenkt. Nach 12 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.3 % (36 % Umsatz) gemessen.

10

**Beispiel 4:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde zum Verdünnen der Reaktionsmischung 61 g 3-Pentennitril eingesetzt und die Temperatur vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 60 °C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.6% (60% Umsatz) gemessen.

15

**Beispiel 5:**

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 14 g (64 mmol) NiBr<sub>2</sub> in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 10 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 50 °C wurden 6 g Zn-Pulver (92 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 5 h bei 50 °C bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.2 % (43 % Umsatz) gemessen.

20

**Beispiel 6:**

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 9.3 g (43 mmol) NiBr<sub>2</sub> in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 10 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 50 °C wurden 4 g Zn-Pulver (61 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 5 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.88 % (44 % Umsatz) gemessen.

25

30

In den Beispielen 7 - 10 wurde als Nickelquelle NiBr<sub>2</sub> und als Reduktionsmittel Eisenpulver verwendet.

**Beispiel 7:**

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 18.6 g (85 mmol) NiBr<sub>2</sub> in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 10 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 30 °C wurden 5.3 g Fe-Pulver (95 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 4 h bei 30 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.75 % (42 % Umsatz) gemessen.

35

40



**Beispiel 8:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 7 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur vor der Zugabe des Fe-Pulvers auf 40 °C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 0.8 % (44 % Umsatz) gemessen.

5

**Beispiel 9:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 7 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur vor der Zugabe des Fe-Pulvers auf 60 °C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.0 % (56 % Umsatz) gemessen.

10

**Beispiel 10:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 7 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur vor der Zugabe des Fe-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 4.5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 1.6 % (89 % Umsatz) gemessen.

15

Im folgenden Beispiel wurde als Reduktionsmittel mit Et<sub>3</sub>Al voraktiviertes Aluminiumpulver verwendet.

**Beispiel 11:**

20 In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 18 g (82 mmol) NiBr<sub>2</sub> in 13 g 3-Pentennitril gelöst, mit 3.2 g (119 mmol) Aluminiumpulver versetzt, 3 ml einer 1M Lösung von Triethylaluminium in Hexan (3 mmol) zugegeben und 30 Min bei Raumtemperatur zum Aktivieren des Aluminiumpulvers gerührt. Anschließend wurden 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) zugegeben und 3 h bei 80 °C gerührt. Es wurde ein  
25 Ni(0)-Wert von 0.8 % (25 % Umsatz) gemessen.

In den Beispielen 12 und 13 wurde als Reduktionsmittel Et<sub>3</sub>Al verwendet.

**Beispiel 12:**

30 In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 6.3 g (29 mmol) NiBr<sub>2</sub> in 67.3 g Chelatlösung (58 mmol Ligand) suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 20.1 einer 25 %igen Lösung von Triethylaluminium in Toluol (44 mmol) langsam zudosiert. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf 65 °C erhitzt und noch 4 h gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.9 % (49 % Um-  
35 satz) gemessen.

**Beispiel 13:**

In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 6.3 g (29 mmol) NiBr<sub>2</sub> in 67.3 g Chelatlösung (58 mmol Ligand) suspendiert. Bei 30 °C wurden 25.1 einer  
40 25 %igen Lösung von Triethylaluminium in Toluol (55 mmol) langsam zudosiert. Anschließend wurde der Ansatz auf 65 °C erwärmt und 4 h gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.4% (81 % Umsatz) gemessen.

In den Beispielen 14 und 15 wurde als Nickelsalz Nickeliodid eingesetzt.

**Beispiel 14:**

5 In einem 250-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 27 g (86 mmol)  $\text{NiI}_2$  in 13 g 3-Pentennitril und 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) gelöst und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 50 °C wurden 7.2 g Zn-Pulver (110 mmol, 1.25 Äq.) zugegeben und 4 h bei 50 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 2.2 % (65 % Umsatz) gemessen.

10

**Beispiel 15:**

Es wurde eine Reaktion analog Beispiel 12 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur vor der Zugabe des Zn-Pulvers auf 30 °C gesenkt. Nach 4 h wurde ein Ni(0)-Wert von 0.5 % (15 % Umsatz) gemessen.

15

Bei den Beispielen 16 und 17 wurde als Ligandlösung eine „Rück-Katalysatorlösung“ eingesetzt, die bereits als Katalysatorlösung in Hydrocyanierungsreaktionen eingesetzt und stark an Ni(0) abgereichert worden ist. Die Zusammensetzung der Lösung beträgt ca. 20 Gew.-% Pentennitrile, ca. Gew.-6 % Adiponitril, ca. 3 Gew.-% andere Nitrile, ca. 20 Gew.-% Ligand (bestehend aus einer Mischung von 40 Mol-% Chelatphosphonit 1 und 60 Mol-% Tri(m/p-tolyl)phosphit) und einem Nickel(0)-Gehalt von nur noch 0.8 Gew.-%.

20

**Beispiel 16:**

25 In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 18.6 g (85 mmol)  $\text{NiBr}_2$  in 24 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Rück-Katalysatorlösung versetzt und 15 Min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde auf 50 °C abgekühlt, 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 5 h bei 50 - 55 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.9 % (entsprechend einem Verhältnis von Ni : P = 1 : 4) gemessen.

30

**Beispiel 17:**

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 18.6 g (85 mmol)  $\text{NiBr}_2$  in 24 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Rück-Katalysatorlösung versetzt und 20 Min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurden bei 80 °C 5.3 g Fe-Pulver (95 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 4.5 h bei 80 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 1.7 % (entsprechend einem Verhältnis von Ni : P = 1 : 4.4) gemessen.

35

In den Vergleichsbeispielen wurde kommerziell erhältliches, wasserfreies Nickelchlorid als Nickelquelle eingesetzt:

40

**Vergleichsbeispiel 1:**

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 11 g (885 mmol)  $\text{NiCl}_2$  in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol Ligand) versetzt und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 40 °C wurden 8 g Zn-Pulver (122 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben und 4 h bei 40 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.05 % (1 % Umsatz) gemessen.

**Vergleichsbeispiel 2:**

Es wurde eine Reaktion analog Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur bei der Zugabe des Zn-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 5 h wurde ein Ni(0)-Wert von 0.4 % (10 % Umsatz) gemessen.

**Vergleichsbeispiel 3:**

In einem 500-ml-Kolben mit Rührer wurden unter Argon 11 g (85 mmol)  $\text{NiCl}_2$  in 13 g 3-Pentennitril suspendiert, mit 100 g Chelatlösung (86 mmol) Ligand versetzt und 15 Min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 60 °C wurden 5.3 g Zn-Pulver (95 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben und 10 h bei 60 - 65 °C gerührt. Es wurde ein Ni(0)-Wert von 0.16 % (4 % Umsatz) gemessen.

**Vergleichsbeispiel 4:**

Es wurde eine Reaktion analog Vergleichsbeispiel 3 durchgeführt, jedoch wurde die Temperatur bei der Zugabe des Fe-Pulvers bei 80 °C gehalten. Nach 10 h wurde ein Ni(0)-Wert von 0.4 % (10 % Umsatz) gemessen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexen, enthaltend mindestens ein Nickel(0)-Zentralatom und mindestens einen phosphorhaltigen Liganden, dadurch gekennzeichnet, dass eine Nickel(II)-Quelle, die Nickelbromid, Nickeliodid oder Mischungen davon enthält, in Gegenwart mindestens eines phosphorhaltigen Liganden reduziert wird.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einem Lösemittel durchgeführt wird, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus organischen Nitrilen, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder Mischungen davon.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des phosphorhaltigen Liganden in dem Lösemittel 1 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, beträgt.  
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Metalle, die elektropositiver als Nickel sind, verwendet werden.  
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Metallalkyle, elektrischer Strom, komplexe Hydride oder Wasserstoff verwendet werden.
- 25 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand zweizäh-  
30 nig ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Ligand aus einer Ligandlösung stammt, die als Katalysatorlösung bereits in Hydrocyanierungsreaktionen verwendet wurde.  
35
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die folgenden Verfahrensschritte umfasst:  
40
  - (I) Herstellung einer Lösung oder Suspension aus Nickelbromid, Nickeliodid oder einer Mischung davon in einem Lösemittel unter Inertgas,

- (II) Rühren der aus Verfahrensschritt (I) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Vorkomplexierungstemperatur von 20 bis 120 °C und einem Vorkomplexierungszeitraum von 1 Minute bis 24 Stunden,
- 5 (III) Zugabe mindestens eines Reduktionsmittels zu der aus Verfahrensschritt (II) stammenden Lösung oder Suspension bei einer Zugabetemperatur von 20 bis 120 °C,
- 10 (IV) Rühren der aus Verfahrensschritt (III) Suspension oder Lösung für einen Umsetzungszeitraum von 20 Minuten bis 24 Stunden bei einer Umsetzungstemperatur von 20 bis 120 °C.
10. Nickel(0)-Phosphorligand-Komplex enthaltende Mischung, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 9.
- 15 11. Verwendung der Nickel(0)-Phosphorligand-Komplexe enthaltenden Mischungen gemäß Anspruch 10 in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von Alkenen und in der Hydrocyanierung und Isomerisierung von ungesättigten Nitrilen.